

10、W 1588-02

ELECTROLYTE SEPARATOR

Patent number: JP2077108
Publication date: 1990-03-16
Inventor: ITO TATSUYA; others: 02
Applicant: TORAY IND INC
Classification:
- international: H01G9/02; H01M2/16
- european:
Application number: JP19870335026 19871228
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP2077108

PURPOSE:To immediately close and seal a hole formed by short circuit even when the short circuit occurs by alternately piling up 1st polyolefinic porous layers having a specific melting point and 2nd polyolefinic porous layers having another specific melting point and specifying the overall mean porosity and mean diameter of the circular openings of all layers.

CONSTITUTION:This electrolyte separator is constituted by alternately piling 1st polyolefinic porous layers having a melting point ≥ 158 deg.C and 2nd polyolefinic porous layers having another melting point of 110-150 deg.C. It is preferable to unite layers A and B or two layers B and one layer A, with the layer A being between the layers B, to one body. When the mean porosity of the separator is $< 50\%$, the electrolyte holding quantity of the separator is small and the separator may dry up. When the porosity exceeds 85%, on the contrary, the mechanical strength of the separator drops. When the overall mean diameter of the layers is 0.01mm, the equivalent serial resistance becomes larger and, when the mean diameter exceeds 5mm, conductive substances can easily pass through the pores.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2625798号

(45) 発行日 平成9年(1997)7月2日

(24) 登録日 平成9年(1997)4月11日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/035			H 0 1 G 9/02	3 1 1
H 0 1 M 2/16			H 0 1 M 2/16	P

発明の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-335026	(73) 特許権者	999999999 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	昭和62年(1987)12月28日	(72) 発明者	伊藤 達也 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(65) 公開番号	特開平2-77108	(72) 発明者	田中 茂 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(43) 公開日	平成2年(1990)3月16日	(72) 発明者	矢部 健次 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願昭62-167453		
(32) 優先日	昭62(1987)7月4日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		審査官	大澤 孝次
		(56) 参考文献	特開 昭56-27915 (J P, A) 実開 昭59-140429 (J P, U)

(54) 【発明の名称】 電解液セバレータ

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点が158℃以上の第1のポリオレフィン系多孔質層と、該第1のポリオレフィン系多孔質層に積層された融点が110℃から150℃の第2のポリオレフィン系多孔質層とを有し、全層の平均空孔率が50%から85%、全層の平均空孔径が0.01μmから5μmである、多孔質ポリオレフィン径積層体から成る電解液セバレータ。

【請求項2】 上記第1のポリオレフィン系多孔質層がポリプロピレンから成り、上記第2のポリオレフィン系多孔質層がポリエチレン及び／又はエチレンとプロピレンとの共重合体から成る特許請求の範囲第1項記載の電解液セバレータ。

【請求項3】 ポリプロピレンの溶融結晶化温度が106℃以上である特許請求の範囲第2項記載の電解液セバレー

2

タ。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

この発明は、電解コンデンサ、リチウム電池、バッテリー等に用いられる電解液セバレータに関する。

【従来の技術】

電解コンデンサ、リチウム電池、バッテリー等に用いられる電解液セバレータとして、古くからクラフト紙、マニラ紙等の電解紙が用いられているが、最近では例えば特開昭51-18851号、特開昭61-13614号、実開昭59-140429号及び特開昭62-200716号に記載されているように、多孔質ポリオレフィン膜を用いることが提案されている。多孔質ポリオレフィン膜は紙よりも強度が高く、ショート（極間短絡）発生率も低い。

【発明が解決しようとする問題点】

従来から提案されている多孔質ポリオレフィン膜から成る電解液セパレータはいずれも1層の多孔質ポリオレフィン膜から成り、電解紙に比べるとショート発生率が低い、そのショート発生率は未だ満足できるものではない。

この発明の目的は、従来の電解液セパレータよりも有意にショート発生率が低く、かつ電解液セパレータとして優れた等価直列抵抗、耐熱性及び機械強度を有する電解液セパレータを提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

本願発明者らは、鋭意研究の結果、融点が158°C以上の第1のポリオレフィン多孔質層と、融点が110°Cから150°Cの第2のポリオレフィン多孔質層とを積層して電解液セパレータとして用いると、電極上の微細導電物質がセパレータを突き破って反対極に移動してショートが発生しても、その際発生する熱によって比較的融点の低い第2のポリオレフィン多孔質層が融解されてショートによって形成された孔が自動的に閉塞封止され、セパレータが全破壊に至る確率を低減することができることを見出しこの発明を完成した。

すなわち、この発明は、融点が158°C以上の第1のポリオレフィン系多孔質層と、該第1のポリオレフィン系多孔質層に積層された融点が110°Cから150°Cの第2のポリオレフィン系多孔質層とを有し、全層の平均空孔率が50%から85%、全層の平均空孔径が0.01μmから5μmである、多孔質ポリオレフィン系積層体から成る電解液セパレータを提供する。

上述のように、この発明の電解液セパレータでは、融点が158°C以上の第1のポリオレフィン系多孔質層（以下A層という）と、融点が110°Cから150°Cの第2のポリオレフィン系多孔質層（以下B層という）とが積層されている。

A層の融点は158°C以上であり、好ましくは160°C以上である。A層の融点が158°C未満の場合には高温下においてB層を支持する機能が低下し、セパレータの耐熱性が低下する。また、A層のガラス転移点は10°C以下が好ましく、0°C以下がさらに好ましい。ガラス転移点は10°Cを超えるとともろくなり、耐寒性が悪化する。A層を構成するポリオレフィンとしてはポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン1、ポリ3-メチルブテン-1及びこれらの共重合体もしくはブレンド物等が好ましく、この中でも耐熱性、耐寒性がバランスしている点でポリプロピレンが特に好ましく、該ポリプロピレンの溶融結晶化温度が106°C以上、好ましくは108°C以上、さらに好ましくは110°C以上であると、ショート保証機能がさらに高まるので好ましい。

B層の融点は110°Cから150°Cであり、好ましくは120°Cから140°Cである。B層の融点が110°C未満の場合には耐熱性が低下し、正常な作動中に融解するおそれがあり、一方、150°Cを超えるとショートが発生しても形成

された孔が閉塞封止されにくくなる。B層を構成するポリオレフィンとしてはポリエチレン、ポリブテン及びエチレンプロピレン共重合体等が好ましく、特にポリエチレン、エチレンプロピレン共重合体あるいは両者のブレンド物が好ましい。B層のガラス転移点もA層と同様、10°C以下が好ましく、0°C以下がさらに好ましい。ガラス転移点が10°Cを超えるとともろくなり、耐寒性が悪化する。

セパレータの層構成は、A層/B層又はA層を中央に挟むB層/A層/B層が好ましい。A層とB層とは単に積層されているだけでもよいが、一体化されて積層されていることが好ましい。A層とB層の積層一体化はこの分野において広く知られた共押し出し法又は点融着法等により行なうことができる。

セパレータ全層の平均空孔率は50%から85%、好ましくは55%から75%である。全層の平均空孔率が50%未満では電解液の保持量が少なくセパレータがドライアップするおそれがあり、平均空孔率が85%を超えるとセパレータの機械強度が悪化する。また、全層の平均空孔径は0.01μmから5μm、好ましくは0.1μmから3μmである。全層の平均空孔径が0.01μm未満であると等価直列抵抗が大きくなり、5μmを超えると導電物質が通過しやすくなるのでショート発生率が大きくなる。

セパレータ全層の厚みは、機械強度、ショート発生率及び素子のコンパクト性の観点から10μmから70μmが好ましく、特に25μmから50μmが好ましい。

セパレータ全層の厚みに対するB層の厚みの割合は、ショート防止効果及び耐熱性の観点から20%から60%が好ましく、特に30%から50%が好ましい。

この発明の電解液セパレータを構成するA層及びB層は、層を構成するポリオレフィン樹脂100重量部に、ジシクロヘキシルフタレート（DCHP）又はトリフェニルフォスフェイト（TPP）のような塩化ビニル等の可塑剤として使用されているフタル酸又はリン酸エステル等の有機固体80重量部から240重量部、好ましくは100重量部から200重量部を配合し、溶融押し出した後、トリクロルメタン、トリクロルエタン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、メタノール、トルエン、キシレン等の有機固体の良溶媒を用いて、上記有機固体の添加量の95%以上、好ましくは98%以上を抽出することにより製造することができる。ここで抽出温度を有機固体の融点-25°C以上、好ましくは有機固体の融点-15°C以上としておくとポリプロピレンの溶融結晶化温度を高め、特性が良好となるので好ましい。A層とB層とを一体化して積層する場合には、A層及びB層を上記のようにしてそれぞれ製造した後点融着法によって積層一体化することもできるし、A層とB層とを共押し出しし、その後上記抽出を行なうことによっても積層一体化を行なうことができる。積層の前又は後に、該ポリオレフィンのガラス転移点以上、融点-10°C以下の温度で1.5倍から6倍に

延伸すると機械特性及び電気特性共に良好になるので好ましい。さらに、通常のポリオレフィンフィルムと同様、ポリオレフィンの熔融結晶化温度以上、融点 -5°C 以下の温度範囲で熱固定することが好ましい。

セバレータは、電解液との親和性を良くするために親水化処理を施しておくことが好ましい。親水化処理は、非イオン系界面活性剤、アニオン若しくはカチオン系界面活性剤等のコーティング、コロナ若しくはプラズマ処理、グラフト処理、紫外線処理又はこれらの組合せによって行なうことができる。

この発明の電解液セバレータを構成するポリオレフィン系多孔質層（A層及びB層）は、それぞれポリオレフィンのみから成っていることが好ましいが、上記した融点、平均空孔率及び平均空孔径がこの発明の範囲に入るならば、微量の不純物を含んでいても差支えなく、また、例えば熱安定剤、酸化防止剤、滑り剤、帯電防止剤等の添加剤やオレフィン以外のモノマーを微量配合しても差支えない。特許請求の範囲でいう「ポリオレフィン系多孔質層」とはこのような不純物等を含んだポリオレフィン多孔質層をも包含する意味で用いている。

〔発明の効果〕

この発明の電解液セバレータは、ショートが発生してもその際形成された孔が直ちに閉塞封止されるので、従来の1層のポリオレフィン多孔質層から成る電解液セバレータに比較してショート発生率が有意に低い。また、この発明の電解液セバレータは最適化された平均空孔率及び平均空孔径を有するので、優れた等価直列抵抗及び機械的強度を有する。また、A層をポリプロピレンで構成し、B層をポリエチレン及び／又はエチレンプロピレン共重合体で構成した場合には、ガラス転移点から融点までの温度範囲が広く信頼性が高くなる。

〔特性の測定方法及び効果の評価方法〕

次にこの発明に関する測定方法及び評価方法についてまとめて示す。

（1）ポリオレフィンの融点、熔融結晶化温度及びガラス転移温度

走査型熱量計DSC-2型（パーキン・エルマー社製）を用い、試料5mgを窒素気流下で、昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて室温より測定し、融解に伴う吸熱ピーク温度を融点とする。さらに 280°C まで昇温し5分間保持した後に降下速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で冷却していった際にポリオレフィンの結晶化に伴う潜熱のピークを熔融結晶化温度とする。

同様に、液体窒素温度より昇温し、ポリオレフィンのガラス転移（2次転移）に伴う比熱変化を読み取りこれをガラス転移温度とする。

（2）平均孔径

サンプル表面の走査型電子顕微鏡（SEM）観察により孔径の長軸及び短軸を測定し、平均長軸及び平均短軸の相乗平均を平均孔径とする。

（3）空孔率（Pr）

試料（ $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ ）を流動パラフィンに24時間浸漬し、表層の流動パラフィンを十分に拭き取った後の重量（ W_2 ）を測定し、該試料の浸漬前の重量（ W_1 ）及び流動パラフィンの密度（ ρ ）より空孔体積（ V_0 ）を次式により求める。

$$V_0 = (W_2 - W_1) / \rho$$

空孔率（Pr）は、見掛け体積（厚み、寸法より計算される値）Vと空孔体積 V_0 より次の式により計算される。

$$\text{Pr} = V_0 / V \times 100 (\%)$$

10 （4）等価直列抵抗（ESR）

特開昭61-187221号に記載された方法に基づき、 γ ブチロラクトンにトリエチルアミンとフタル酸を溶解し、 $3.1\text{mS}/\text{cm}$ の電解液を用意した。この電解液中での微孔性フィルムの1kHzでの直流抵抗成分をESR（ Ω ）とした。

ここで、比較サンプルとして、電解コンデンサ紙（マニラ紙MER₂, 50）の値（ 2.0Ω ）を基準とし、 1.7Ω 以下を○、 $1.8\sim 2.2\Omega$ を△、 2.3Ω 以上を×とした。

なお、測定条件は次の通りであった。

（a）電極：白金電極（25mm角）

20 測定荷重 240g

（b）インピーダンス測定機：

AG-4311 LCR METER（安藤電気（株）製）

測定条件：1kHz、5Vレンジ

（5）電解コンデンサテスト（強制寿命テスト）

使用するセバレータに予め直径0.2mmのステンレス針で各セバレータ当たり10個の貫通孔を形成しておき、 $220\mu\text{F}$ 、 35WV の電解コンデンサ素子を50個作製し、寿命テストを行なった。製造直後の不良個数及び 85°C 、500時間経過後の不良個数を評価した。

30 〔実施例〕

次にこの発明の実施例と比較例を示し、この発明の効果をより具体的に説明する。

実施例 1

A層樹脂としてポリプロピレンホモポリマー（PP、融点 161°C ）100重量部とジシクロヘキシルフタレート（DCHP）150重量部とのブレンド物及び、B層樹脂としてエチレンプロピレンコポリマー（EPC、融点 145°C ）100重量部とDCHP150重量部とのブレンド物をそれぞれ別の押出機より溶融押出しし、Tダイ内で積層しA層/B層から成る溶融シートを成形し、水槽内で冷却した。

引き続きこのシートを 50°C の1-1-1-トリクロロエタン溶媒槽中で抽出を行ない、乾燥後、 130°C にて3.5倍に延伸し、微孔性フィルムを得た。

このようにして得たフィルムの特性を下記表にまとめて示す。表から強制寿命試験において破壊個数が少なく安定した特性を発揮することがわかる。

比較例 1

実施例1と同様にしてPPで厚さ $23\mu\text{m}$ の微孔性フィルムを製造し、このフィルム2層をセバレータとして用いて電解コンデンサを作製した。特性を表に示す。

50

表から、強制寿命試験において経時後30% (15個) が破壊し、保安機能性がほとんどないことがわかる。

比較例2

高密度ポリエチレン (融点130°C) を用い、実施例1と同様な方法で微孔性フィルムを製造した。特性及び強制寿命テスト結果を表1に示すが経時後20% (10個) が破壊した。

実施例2

*
表

* 高密度ポリエチレン (融点130°C) を用い、実施例1と同様な方法で厚さ20 μ mの微孔性ポリエチレンフィルムを製造し、これを比較例1で得た微孔性ポリプロピレンフィルムと合せ巻きにして電解コンデンサを作製し、試験を行なった。

結果を表1に示す。比較例1の結果と比較するとA層とB層の二層構造とすることにより、破壊個数が著しく減少し、信頼性が向上することがわかる。

例	構成 [厚み(μ m)]	A層融点(°C)/ 溶融結晶化温 度(°C)	B層融点 (°C)	平均空 孔率 (%)	平均空 孔径 (μ m)	ESR	電解コンデンサ不良個数	
							製造直後	経時後
実施例1	PP(A)/EPC(B) [30] [10]	161/114	145	70	0.9	○	1	2
比較例1	PP(A)/PP(A) [23] [23]	161/115	—	73	1.1	○	2	15
比較例2	PE(B) [45]	—	130	69	0.4	○	3	10
実施例2	PP(A)/PE(B) [23] [20]	161/115	130	70	0.8	○	1	3